新疆阿克苏河流域高砷地下水化学特征及富集成因

鲁 力[1,2,3]， 葛燕燕[3]， 李 升[3]， 张 云[3,4]

（1. 吉林大学新能源与环境学院，吉林 长春 130000；2. 吉林大学水资源与环境研究所，吉林 长春 130000；
3. 新疆大学地质与矿业工程学院，新疆 乌鲁木齐 830046；4. 中国科学院新疆生态与地理研究所，
新疆 乌鲁木齐 830011）

摘 要： 阿克苏河流域生活与灌溉用水20%来自地下水，了解该地区高砷地下水分布与形成至关重要。根据水化学和同位素结果，运用统计法与图解法分析地下水水化学特征、砷的空间分布与形态，结合地质地貌、水文地球化学过程揭示砷的赋存条件，研究典型剖面高砷地下水富集的影响因素与过程。结果表明：研究区单一结构潜水为碱性氧化性微咸水，承压水区潜水为碱性弱氧化性咸水、承压水为碱性还原性淡水；As含量在0.05~160 $\mu g \cdot L^{-1}$，超标率为19.5%，高砷地下水水化学类型主要为Cl·SO_4-Na、SO_4·Cl-Na·Ca、Cl-Na型，主要分布在阿克苏河与台兰河中下游深度为10~42 m的承压水区潜水与承压水中；从山前倾斜平原到细土平原，潜水赋存环境变化为氧化-弱氧化-弱氧化偏还原，承压水处于还原环境；地下水As含量与饱和指数总体呈现逐步增大的趋势；单一结构潜水与承压水主要受水岩作用控制，承压水区潜水主要受蒸发浓缩控制；地下水As的分布主要与结构因素有关，自然来源主要为雌黄的溶解，干旱的气候、地质地貌、沉积环境为高砷地下水的富集创造外部条件，pH、脱硫酸作用、氧化还原电位（*Eh*）、地下水循环模式等影响As的释放与迁移。研究有助于了解阿克苏河流域高砷地下水的形成演化规律，对保证供水安全具有重要意义。

关键词： 阿克苏河流域；高砷地下水；干旱地区；成因分析；赋存环境

砷是一种类金属元素，俗称砒，化合物三氧化二砷称为砒霜，是一种毒性很强的物质。矿物中砷会通过水文地球化学与生物地球化学作用进入地下水中，导致一些地区出现高砷地下水（As≥10.0 $\mu g \cdot L^{-1}$；WHO，2011年），长期饮用或接触高砷地下水，会损害皮肤、胃肠道与神经系统[1-3]。中国是除了孟加拉国以外，砷中毒最严重的国家之一，中国地源性砷集中分布在湿润的河流三角洲与干旱-半干旱内陆盆地，涉及13个省区，有近2.0×10^7人暴露在高风险地区，其中以新疆、山西、内蒙古尤为严重[1,4-5]。

砷在地下环境中常以无机As(Ⅴ)与As(Ⅲ)的络阴离子形态存在，As(Ⅲ)的毒性是As(Ⅴ)的25~60倍[6]。关于砷的研究包括高砷地下水与健康风险[7-8]、释放机理与富集效应[3,9]、空间预测与动态变化[1,4]、室内实验与模拟等[10-11]，其中多数学者热衷于高砷地下水的富集成因研究。除了工业采矿与排废外，大部分高砷地下水富集均与赋存环境有关，人为活动是否诱发高砷地下水，还存在争议。高砷地下水通常是硫化物矿物[$Fe(S-As)_2$、As_2S_3，FeAsS等]与铁氧化物（Ⅲ）溶解、解吸的结果[12]；迁移、转化、富集过程与微生物、有机物、*Eh*、pH、络阴离子（HCO_3^-、SiO_3^{2-}、Pi）的竞争吸附有关[3,13]。有机物对Fe(Ⅲ)氧化物的微生物驱动还原溶解被认为是释放沉积物中砷的主要机制[10,12]；高pH值影响砷的形态与黏土矿物表面正电荷的数量[14-15]；*Eh*可以促进地下水系统中砷的生物/水文地球化学过程（Fe-S耦合还原、异化铁还原、S的歧化反应等）[5,16]；HCO_3^-、PO_4^{3-}、SiO_3^{2-}与AsO_3^{3-}有相似的空间结构，可与Fe(Ⅲ)发生络合，抑制As(Ⅴ)与As(Ⅲ)的吸附，同时地下水中HCO_3^-含量高于Pi、SiO_3^{2-}，HCO_3^-可改变表面电位与氧化物质子的缓冲能力，具有更强的吸附性[12-13,17]。此外，大规模开采地下水会改变地下水循环模式与强度，从而影响地下水氧化还原条件与水岩作用时间，导致砷的形态与含量变化[10,18]。

收稿日期： 2024-07-14； **修订日期：** 2024-11-13
基金项目： 国家自然科学基金项目（U23A201007，U1603243）资助
作者简介： 鲁力（1995-），男，博士研究生，主要研究方向为水文地质与环境地质. E-mail: luli0401@sina.com
通讯作者： 葛燕燕. E-mail: gyyxjdxgbc@163.com

尽管如此,高砷地下水的形成并不是上述某一个过程单独决定的,而是多因素耦合作用的结果[13]。近年来,有关阿克苏地区高砷地下水的研究主要侧重于地下水砷的空间分布、影响因素[19-20]、动态变化以及水化学组分与砷关系的分析[21-22],对于砷的来源,砷的富集,特别是高砷地下水迁移过程中水-岩作用类型与发生条件有待进一步明确。阿克苏流域位于塔里木盆地西北缘,是干旱-半干旱内陆盆地高砷地下水富集的典型代表,区内施行灌溉农业,由于水资源匮乏,利用高砷地下水进行灌溉成为主流[21,23],长期来看必然增加土壤和流域生态安全风险,对农业可持续发展不利。因此,针对阿克苏河流域高砷地下水富集区域,通过采样检测,运用统计法分析流域地下水水化学特征、砷的空间分布与形态,结合地质地貌、水化学环境以及水文地球化学过程探讨砷的来源、砷的赋存环境,揭示高砷地下水形成过程,为流域高砷地下水资源的合理开发提供依据。

1　研究区概况

阿克苏河流域地处天山山脉中段南麓、塔里木盆地西北缘,地理坐标介于79°34′~81°03′E,40°16′~41°30′N;地形南低北高,北接汉腾格里山群,中部为山前倾斜平原与细土平原,南望塔克拉玛干沙漠,行政区包括乌什县、温宿县、阿克苏市、阿瓦提县、阿拉尔市(图1)。研究区多晴少雨,光照充足,空气干燥,属暖温带大陆性干旱气候[19],境内自西向东依次分布着4条独立河流,分别为阿克苏河、柯克亚河、台兰河及喀拉玉尔衮河,高山冰雪融水和山区降雨是河水的主要补给来源。

第四纪地层从北部的山前倾斜平原到南部的冲洪积细土平原均有分布,沉积相变化为洪积－冲洪积-冲积-沼泽沉积－湖泊沉积-化学沉积及风积,分带规律明显[24]。流域地下水为第四系孔隙水,在山前倾斜平原内,为单一结构潜水,含水层由砂卵砾石、砂砾构成,径流速度快,是地下水的补给区[25];在冲洪积细土平原上部,存在连续弱透水层,开始出现潜水承压水双层结构,含水层渐变为中粗砂、中细砂,水动力条件变弱,构成地下水的径流区(图2);细土平原下部,含水层由中细砂、细砂构成,地下水埋深浅,径流速度慢,构成地下水流系统的排泄区。

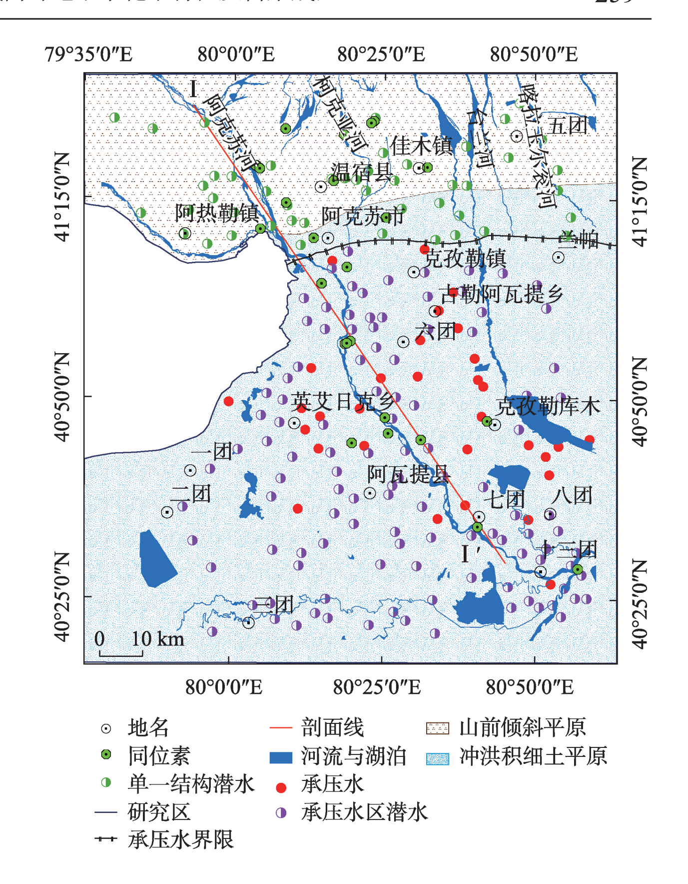


图1　研究区位置与地下水采样点分布示意图

Fig. 1　Map showing the location of the study area and distribution of sampling points

地下水径流方向与河流走向基本一致(由北至南)。地下水的补径排与循环关系受地质条件、人类活动共同控制,在山前倾斜平原,地下水接受山区沟谷潜流入渗补给,以侧向径流排泄为主(图2);细土平原上部为人口密集的农耕区,地下水与地表水相互转化,水平方向上接受上游侧向径流补给、垂向上接受河道、渠系以及田间入渗补给,排泄方式为蒸发、径流以及向河道排泄;细土平原下部接受上游的侧向径流补给及少部分渠系渗漏补给,以蒸发排泄为主[24,26]。

2　样品采集与检测

基于前期收集的水文地质资料,课题组于2021年6—10月对阿克苏河流域进行调查与取样工作。在考虑研究区地下水埋藏和水动力条件、钻井分布的基础上,沿地下水流向的南北剖面进行取样,采用由点及线、由线到面的原则,研究流域高砷地下水形成与演化规律。共采集水化学样195组(图1),包括单一结构潜水样56组(取样深度为1.7~130 m),承压水

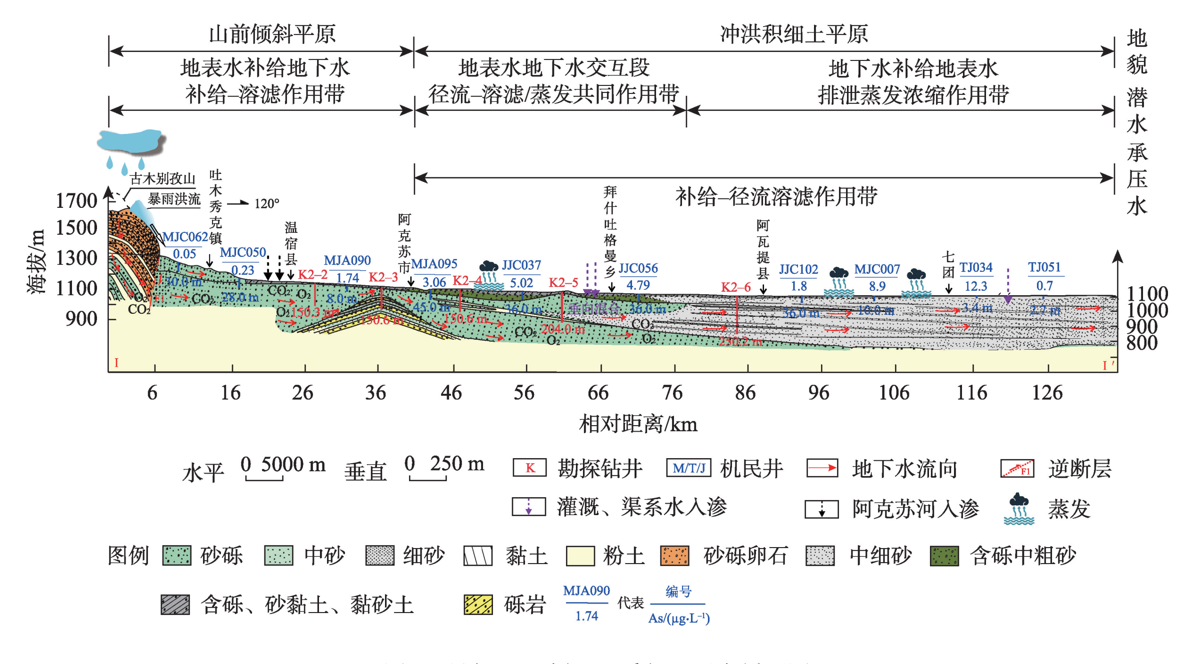


图2　研究区I-I′剖面地质与地下水循环图

Fig. 2　Geological cross-section and groundwater circulation diagram of profile I-I′ in the study area

区潜水样102组(取样深度为1.3~45 m),承压水样37组(取样深度为8~90 m),D、^{18}O同位素样各31组,氚同位素15组,以上采集的地下水样均用于饮用与灌溉。

采样前连续抽取约5 min,待各理化指标稳定在±10%之间后方可采样;先用除盐水冲洗便携式水质仪(YSI 550A)铂电极2~3次,然后测量地下水的pH、水温、电导率(*EC*)、氧化还原点位(*Eh*)等参数;采样完成后进行编号与密封,并将样品置于4 ℃低温冷藏箱中保存与运输。CO_3^{2-}与HCO_3^-现场采用酸碱滴定法测定,其他水化学样品(Na^+、Cl^-、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、As)送至具有CMA认证的新疆地矿局进行检测,D、^{18}O同位素送至美国BETA实验室进行检测。数据可靠性利用阴阳离子平衡进行判定,经计算阴阳离子平衡误差*E*在5%范围内,数据可靠。

3　结果与分析

3.1　区域地下水化学特点

检测结果表明,单一结构潜水pH值介于7.47~8.66,均值为8.26;TDS介于248~16500 mg·L^{-1},均值为1281 mg·L^{-1}。承压水区潜水pH值介于6.59~8.88,均值为7.96;TDS介于468~59336 mg·L^{-1},均值为5689 mg·L^{-1}。承压水pH值介于7.75~8.76,均值为8.39;TDS介于200~1920 mg·L^{-1},均值为500 mg·L^{-1}(表1)。以上表明区域地下水为弱碱性、承压水TDS小于潜水、潜水TDS由山前到细土平原逐渐增大。单一结构潜水*Eh*为29.3~652.61 mV,均值为293.47 mV;承压水区潜水*Eh*为−136.07~383.07 mV,均值为151.77 mV、承压水*Eh*为−189.13~113.87 mV,均值为−28.71 mV。以上表明单一结构潜水为碱性氧化性微咸水、承压水区潜水为弱碱性弱氧化性咸水、承压水为碱性还原性淡水。

由图3可以看出,大部分水样点集中在1-Cl·SO_4-Ca·Mg、2-Cl·SO_4-Na区域中。其中在单一结构潜水中,高砷地下水(As>10 μg·L^{-1})TDS、pH、*Eh*均值分别为6509 mg·L^{-1}、7.71、331 mV,水化学类型以Cl-Na、Cl·SO_4-Na为主。承压水区潜水中,高砷地下水TDS、pH、*Eh*均值分别为5423 mg·L^{-1}、8.18、109 mV,水化学类型以Cl·SO_4-Na、SO_4·Cl-Na·Mg为主。承压水中,高砷地下水TDS、pH、*Eh*均值分别为769 mg·L^{-1}、8.45、−67 mV,水化学类型以Cl·SO_4-Na、SO_4·Cl-Na·Ca为主。低浓度NO_3^-(数据未列出)表明人为活动(生活污水和工业废水)对流域地下水化学离子的贡献比较小,因此,该流域水化学成分可能源于地层中的蒸发岩、硅酸盐和碳酸盐的矿物风化。此外,以往的研究表明,Cl·SO_4-Na型与干旱地区的高砷高氟浓度有关[27],这与本研究一致(图3b~图3d)。承压水中砷超标占比(Cl·SO_4-Na)远高于潜水,可能与其赋存的氧化还原条件有关。

3.2　形态特征

pH与*Eh*是控制砷形态的主要因素,一般认为

表1　研究区地下水样主要水化学指标统计结果

Tab. 1　Statistical results of main hydrochemical indicators of groundwater samples in the study area

地貌	含水层类型（取样深度、样品数）	统计项	pH /(mg·L^{-1})	TDS /(mg·L^{-1})	Na^++K^+ /(mg·L^{-1})	Ca^{2+} /(mg·L^{-1})	Mg^{2+} /(mg·L^{-1})	HCO_3^- /(mg·L^{-1})	SO_4^{2-} /(mg·L^{-1})	Cl^- /(mg·L^{-1})	As /(μg·L^{-1})	*Eh* /mV
山前倾斜平原	单一结构潜水（1.7~130 m、*n*=56）	平均值	8.263	1281	286.045	97.743	60.585	214.497	353.723	377.099	5.61	293.47
		中位数	8.3	544	73.69	68.71	38.74	202.62	177.1	77.42	0.77	179.33
		最小值	7.47	248	21.44	30.32	16.42	79.33	69.04	18.86	0.05	29.3
		最大值	8.66	16500	5565.08	404.9	262.45	707.83	2646.18	7593.39	160	652.61
		变异系数	0.034	1.918	2.94	0.742	0.936	0.549	1.355	3.104	4.99	1.85
冲洪积细土平原	承压水区潜水（1.3~45 m、*n*=102)	平均值	7.963	5689.608	1405.641	301.561	244.214	265.408	1967.937	1967.937	8.99	143.78
		中位数	8.04	2746	491.43	183.59	150.27	260.54	1050.18	575.71	2.33	151.77
		最小值	6.59	468	45.05	44.77	26.75	21.36	40.7	40.7	0.1	−136.07
		最大值	8.88	59336	17520.75	1702.59	1989.4	756.65	30095.63	30095.63	151.08	383.07
		变异系数	0.055	1.55	1.866	0.911	1.26	0.535	2.054	2.054	2.15	1.49
	承压水（8~90 m、*n*=37)	平均值	8.394	645.297	123.799	56.376	32.251	112.475	204.691	154.013	12.37	−28.71
		中位数	8.41	500	85.28	43.86	25.6	97.53	173.95	100.25	7.1	24.21
		最小值	7.75	200	29.04	16.49	4.9	36.61	40.63	23.82	0.8	−189.13
		最大值	8.76	1920	512.36	201.42	121.97	341.71	771.88	810.95	75.39	133.87
		变异系数	0.03	0.649	0.801	0.727	0.768	0.531	0.673	1.103	1.22	1.04

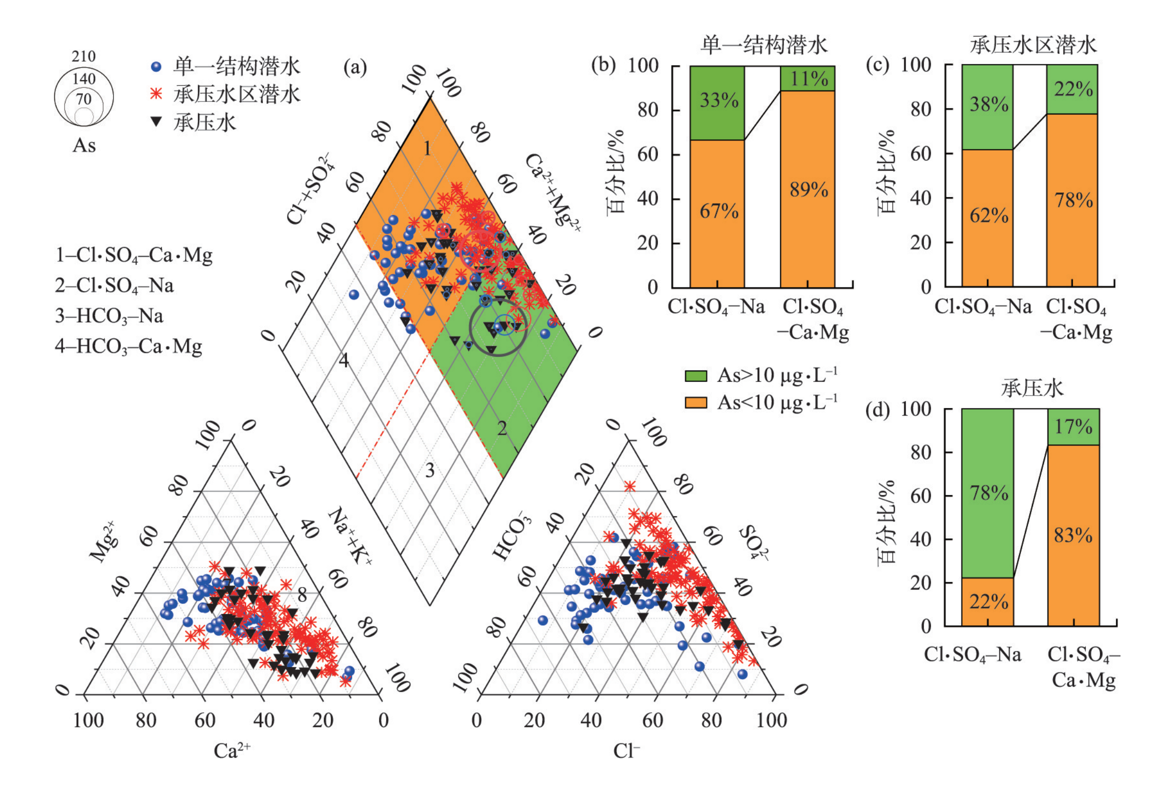
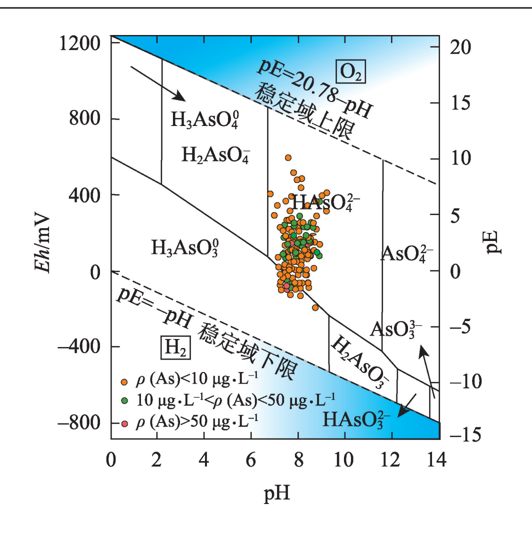


图3　阿克苏河流域地下水Piper三线图(a)与不同含水层在两种典型水化学类型下的砷超标占比(b~d)

Fig. 3　Piper trilinear diagram of groundwater (a), the proportion of arsenic exceedance in different aquifers under two typical hydrochemical types (b-d) in the Aksu River Basin

砷在厌氧且pH<9.2时，以H_3AsO_3为主；在近中性条件下，以$HAsO_4^{2-}$与H_3AsO_3形式存在；在氧化酸性条件下砷以$H_2AsO_4^-$形式存在，碱性条件下以$HAsO_4^{2-}$为主[15,28]。依据水样的pH-*Eh*数据，对流域地下水砷的赋存形态进行预测，通过图4可以看出，研究区地下水样品均落在稳定域内，以无机态As(Ⅴ)为主，



注：pE表示电子活度，无量纲参数。

图4 高砷地下水pH-*Eh*预测图

Fig. 4 pH-*Eh* prediction map of high arsenic groundwater

As(Ⅲ)主要赋存在承压水中。个别赋存在承压水区潜水中的As(Ⅲ)，主要分布在七团与八团及排碱渠老河道附近。

3.3 空间分布

3.3.1 垂向分布 依据前文含水层划分以及样品数据，绘制As、pH、TDS、*Eh*与取样深度关系图(图5)。在195组送检样品中，超标ρ(As)>10 μg·L^{-1}样品数为38组(占比19.5%)，其中单一结构潜水超标3组(占比1.5%)；承压水区潜水超标20组(占比10.3%)；承压水超标15组(占比7.7%)。随着取样深度的增加，As呈先增大后减小的趋势，高砷地下水集中分布在深度为10~42 m的承压水区潜水与承压水中，且承压水区潜水As含量高于承压水。pH与As的变化趋势一致，高pH在10~42 m不同含水层中均有分布。TDS随取样深度的增加而减小，高TDS地下水主要分布在深度为0~17 m的承压水区潜水中。*Eh*具有明显分带性，承压水*Eh*主要介于−100~85 mV，单一结构潜水与承压区潜水*Eh*主要介于85~300 mV。

图5 地下水As(a)、pH(b)、TDS(c)、*Eh*(d)随取样深度(*H*)的变化

Fig. 5 Variation of groundwater As (a), pH (b), TDS (c), and *Eh* (d) with sampling depth (*H*)

3.3.2 水平分布 依据决定系数越大,残差越小的原则,利用GS+软件计算地下水As的半变异函数图,拟合结果如表2所示,潜水与承压水的块基台值比$C_0/(C_0+C)$均小于25%,表示为强相关性[29],表明潜水与承压水砷的空间异质性主要受到结构因素影响(水文地质、地形地貌、赋存环境等),随机因素(灌溉、开采、土地利用等)对其影响较小,其中承压水基本呈现完全自相关性。潜水变程远大于承压水,说明潜水As受到结构因素的影响,在较大范围内具有一致性[29-30]。

从地貌来看,地下水As含量总体由山前向细土平原逐渐增大,从流域上来看,潜水As超标区域集中分布在阿克苏河下游与台兰河中下游两侧,行政规划上主要位于温宿县的克孜勒镇与古勒阿瓦提乡、阿瓦提县、阿克苏市以及阿拉尔市第一师七团、八团等区域(图6a)。承压水超标区域主要分布在七团、八团。其中克孜勒镇、七团地下水砷含量普遍大于30 μg·L^{-1},超标最为严重(图6b),且与相邻行政区地下水砷含量差别较大。如果仅受到地下水动力条件影响,从山前到细土平原区,地下水的砷含量应该以浓度梯度的形式逐步增加(变异系数小),很少出现急剧变化。

对比流域不同市县潜水As含量,乌什县无超标现象,As均值为0.43 μg·L^{-1};阿拉尔市、阿瓦提县、阿克苏市温宿县均有不同程度超标现象,超标率在8.1%~21.1%之间,高As地下水化学类型分别为SO_4·Cl–Na·Ca、Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na、SO_4·Cl–Na·Mg/SO_4·Cl–Na·Ca·Mg、Cl–Na·Ca/Cl·SO_4–Na,其中以阿拉尔市最严重,均值为13.94 μg·L^{-1};在承压水中,阿拉尔市、阿瓦提县、温宿县、阿克苏市As均值分别为40.16、11.41、8.95、10.39 μg·L^{-1},高As地下水化学类型分别为Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na、Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na·Mg、Cl·SO_4–Na·Ca/SO_4·Cl–Na·Ca、Cl·SO_4–Na·Ca/SO_4·HCO_3–Na·Ca,超标率在31.25%~66.67%之间,明显高于潜水,这可能与统计样本量过少有关(表3)。

3.3.3 流域剖面分布特征 为了解地下水组分在流域尺度上的变化规律,选取典型剖面进行分析(图7),

表2 地下水As含量半变异函数模型

Tab. 2 Semi-variogram model of groundwater arsenic content

含水层	理论模型	块金值C_0	基台值C_0+C	变程A/km	块基值比C_0/(C_0+C)	R^2	RSS
潜水	Exponential	0.547	2.561	72.66	21.36	0.914	0.339
承压水	Spherical	0.139	1.173	29.70	11.85	0.630	0.808

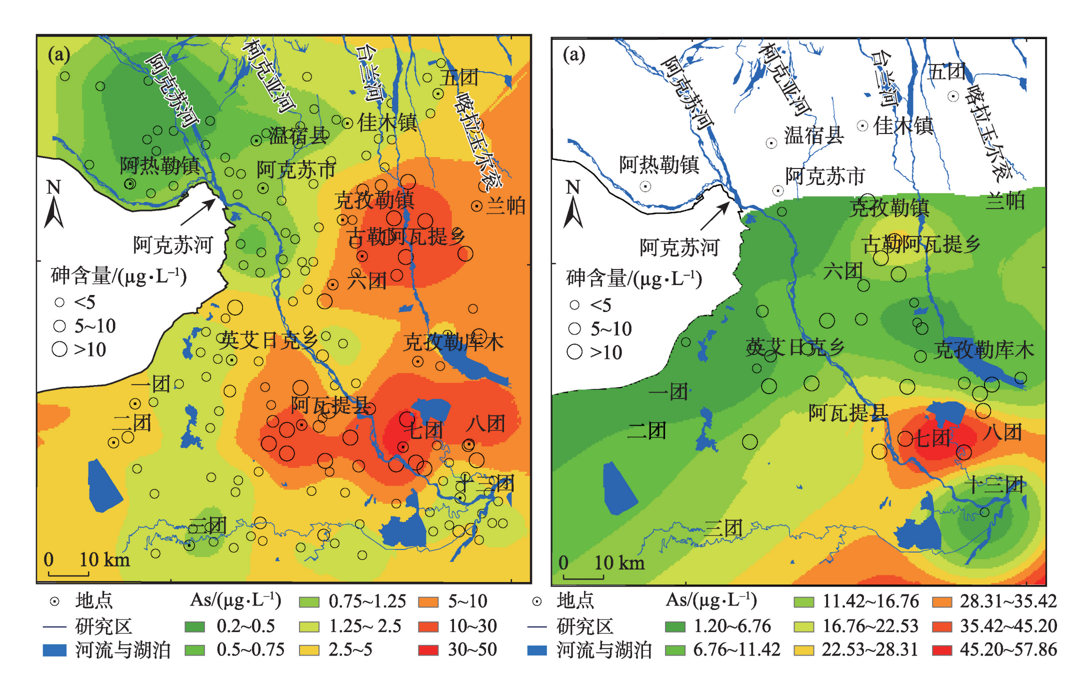


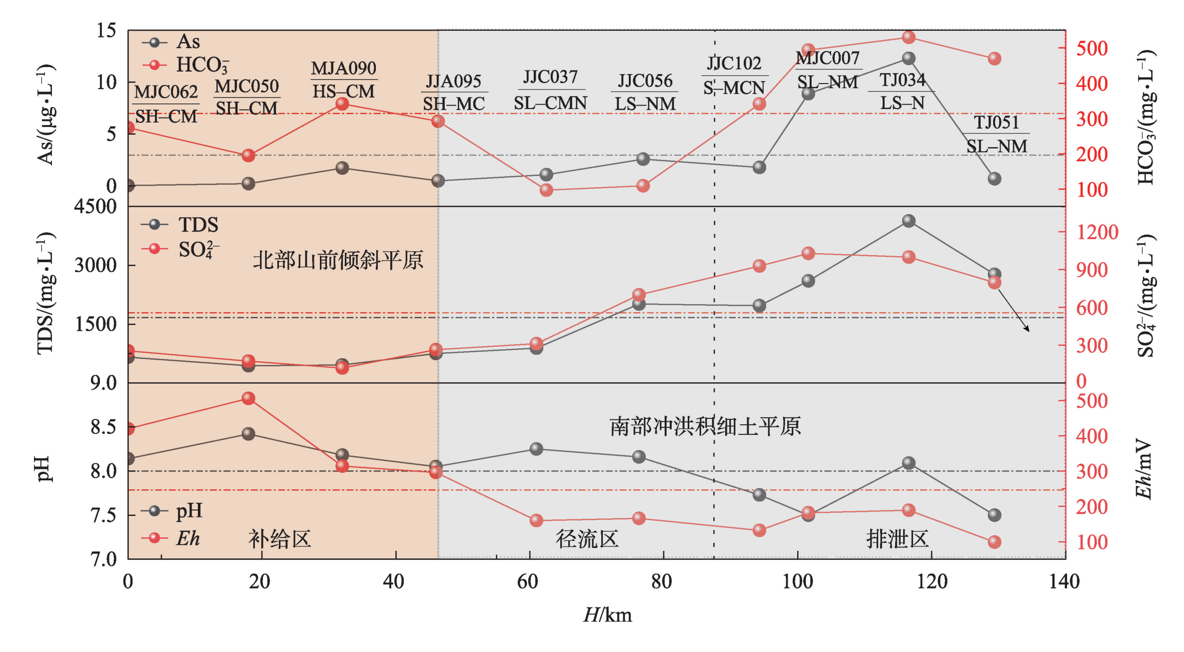
图6 阿克苏河流域潜水(a)与承压水(b)砷含量分布

Fig. 6 Distribution of arsenic concentrations in unconfined (a) and confined groundwater (b) in the Aksu River Basin

表3 阿克苏河流域不同行政区高砷地下水统计结果

Tab. 3 Statistical results of high-arsenic groundwater in different administrative regions of the Aksu River Basin

含水层类型	行政区	样品数量/组				高砷地下水类型
		<5 $\mu g\cdot L^{-1}$	5 $\mu g\cdot L^{-1}$<As<10 $\mu g\cdot L^{-1}$	As>10 $\mu g\cdot L^{-1}$	均值/($\mu g\cdot L^{-1}$)	
潜水	阿拉尔市	13	2	4	13.94	SO_4·Cl–Na·Ca
	阿瓦提县	34	7	8	7.97	Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na
	阿克苏市	31	3	3	2.98	SO_4·Cl–Na·Mg/SO_4·Cl–Na·Ca·Mg
	温宿县	37	5	8	9.29	Cl–Na·Ca/Cl·SO–Na
	乌什县	3	0	0	0.43	–
	合计	118	17	23	–	–
承压水	阿拉尔市	1	0	2	40.16	Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na
	阿瓦提县	1	2	4	11.41	Cl·SO_4–Na/SO_4·Cl–Na·Mg
	阿克苏市	5	6	5	8.95	Cl·SO_4–Na·Ca/SO_4·Cl–Na·Ca
	温宿县	5	2	4	10.39	Cl·SO_4–Na·Ca/SO_4·HCO_3–Na·Ca
	合计	12	10	15	–	–



注：$\frac{\text{MJC062}}{\text{SH-CM}}$表示$\frac{\text{编号}}{\text{水化学类型}}$，水化学类型中L、S、H、C、M、N表示为$Cl^-$、$SO_4^{2-}$、$HCO_3^-$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Na^+$。

图7 流域I-I′剖面地下水中As与相关组分沿程变化

Fig. 7 Variation of As content and related components in the groundwater of profile I-I′ of the basin along the course

沿着河流走向，从山前到细土平原，TDS与SO_4^{2-}、pH与*Eh*具有相似变化趋势。As最大值出现在点MJC007、TJ034，至荒漠带TJ051急剧减小至0.7 $\mu g\cdot L^{-1}$；HCO_3^-呈波动变化，高值区位于细土平原JJC102下游地区。TDS与SO_4^{2-}在山前倾斜平原含量低，变化范围小，在细土平原区急剧增大，至荒漠带逐渐回落。pH与*Eh*总体呈现随流程逐渐降低的趋势。TJ051呈现急剧变化的特点，可能与荒漠带土壤理化性质有关，荒漠区植被稀疏，土壤孔隙大，渗透性好，易于地下水与地表水的消散，不利于TDS、As、SO_4^{2-}、HCO_3^-的富集[29,31]。总的来说，流域下游地下水表现为高As、TDS、SO_4^{2-}，低pH、*Eh*，水化学类型以SL/LS-NM与LS-N型为主。

4 讨 论

4.1 影响高砷地下水的主控水文地球化学过程

采用主成分分析方法构建具有代表性的特征因子，用于查明流域高砷地下水主控水化学过程与

表4 研究区地下水主成分因子贡献率与载荷矩阵

Tab. 4 Research area the main component factor contribution and load matrix of the groundwater

指标	潜水			承压水		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
pH	−0.282	0.412	−0.114	−0.203	−0.133	0.601
TDS	0.401	0.154	−0.027	0.449	0.108	0.035
$Na^{+}+K^{+}$	0.392	0.184	0.005	0.362	0.326	0.132
Ca^{2+}	0.371	−0.039	−0.023	0.427	0.011	−0.178
Mg^{2+}	0.380	0.083	−0.156	0.329	−0.415	0.065
HCO_3^-	0.147	−0.550	0.245	0.121	−0.557	0.038
SO_4^{2-}	0.372	0.069	−0.030	0.401	−0.185	0.058
Cl^-	0.388	0.187	−0.033	0.370	0.336	0.036
As	−0.070	0.328	0.478	0.061	0.171	0.698
Eh	−0.011	0.453	0.310	0.055	0.047	−0.279
F^-	0.092	−0.185	0.758	−0.127	0.451	−0.111
特征值	5.885	1.490	1.107	4.713	2.505	1.193
累计贡献率/%	58.437	73.175	82.182	46.559	67.583	79.421

原生劣质组分的来源。选取Na^+、K^+、Cl^-、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、CO_3^{2-}、As、*Eh*、F进行因子分析,经KMO与显著性检验发现所选取的指标满足要求。结果如表4所示。

潜水PC1、PC2、PC3特征值分别为5.88、1.49、1.10,PC1主要荷载变量包括TDS、Na^++K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-,为石膏、蒸发盐、方解石等溶解组分,其中大部分样点落在细土平原区,该区域地下水水动力条件与渗透性差,蒸发强度大,TDS含量高,详细见4.2节与4.3节,因此,PC1定义为“物质来源”因子;PC2正荷载包括*Eh*、pH,负荷载为HCO_3^-,表明水中的HCO_3^-主要来源为硅酸盐的溶解,其含量的增加促进了方解石与白云石的沉淀[27];F^-、As在PC3载荷最大,有学者[32−33]指出F、As有相似化学性质,存在共富集的特征。

承压水PC1、PC2、PC3特征值分别为4.71、2.51、1.19, PC1主要载荷变量包括TDS、Na^++K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-,承压水区环境相对封闭,受蒸发作用弱,TDS含量低,

因此,PC1定义为“水岩作用”特征;PC2主要正荷载为F^-,负荷载为HCO_3^-,具体关系后面详细说明,PC3正荷载为As与pH,通常碱性条件限制了以阴离子为主要形态As的吸附。

4.2 区域地貌与沉积环境

新构造运动不仅对研究区第四纪地质发展史起到了控制作用,而且对研究区的水文地质条件也起到了决定作用[34]。新生代以来的喜马拉雅造山运动,塔里木盆地四周山体的持续上升,形成了干旱区内陆盆地的雏形[31,35],同时因气候回暖变迁,使得天山腹地高山冰雪消融,大量的消融冰雪形成巨大的洪流,将山区的碎屑物向研究区南部搬移、堆积,形成了第四纪冲洪积平原[24−25]。其中,高砷地下水主要赋存在阿克苏河下游两侧第四系冲积物(Qh^{pal})以及台兰河中下游沼泽堆积和化学沉积中(Qh^{ch}、Qh^{ch+fl}),岩性以粉质黏土、亚砂土为主(图8)。

冲洪积地貌的水文地质条件一般遵循溶滤→迁移→富集的分带特征,因此,可利用$\rho(Ca^{2+}/Cl^-)$刻画水动力条件[31,33],通常$\rho(Ca^{2+}/Cl)$越大水动力条件越好,反之越差。由图9可以看出,当$\rho(Ca^{2+}/Cl^-)<1.15$时,As含量随着$\rho(Ca^{2+}/Cl^-)$的减小而增大,由于高砷地下水主要存在于承压水区潜水与承压水中,说明承压水区潜水及承压水径流条件比单一结构潜水差,有利于砷的富集。从山前到细土平原,水力坡度由2‰~5‰到0.17‰~0.3‰,岩性由粗到细,补给条件由好到差。由此可知,平坦的地形、较弱的水动力与补给条件、渗透性较差的土壤性质为高砷地下水富集创造了良好的外部条件。

从更新世初期到更新世晚期再到全新世,阿克苏河流域受冰期与间冰期循环的影响,气候经历着由温暖湿润→寒冷干燥→温暖干燥的过程,湖泊与沼泽不断萎缩,形成了不连续的沼泽堆积和化学沉积[24,36],使得石膏、方解石和卤石等盐类以及砷和氟沉积在一定深度的沉积物中,沉积物富含有机质,之后通过生物地球化学过程,这些盐类沉积物、砷和氟被释放到地下水中并积累[32]。这些沼泽与化学沉积物通常位于地下10~40 m深处,分布在研究区的东部[24],这与图5中高砷地下水埋藏深度基本一致。

4.3 气候与水文地质条件

从图10与图11可以看出,单一结构潜水、承压水As随$\delta^{18}O$的增加基本保持不变,且该含水层样品基本落在水岩控制区;承压水区潜水As与$\delta^{18}O$表现出强烈的正相关,地下水样品主要落在蒸发浓缩区域,以上表明单一结构潜水与承压水主要受水岩作用控制,承压水区潜水主要受蒸发浓缩作用。造成上述现象的主要原因是阿克苏河流域属于典型冲洪积地貌,水流系统独立而统一,地下水流程长,更

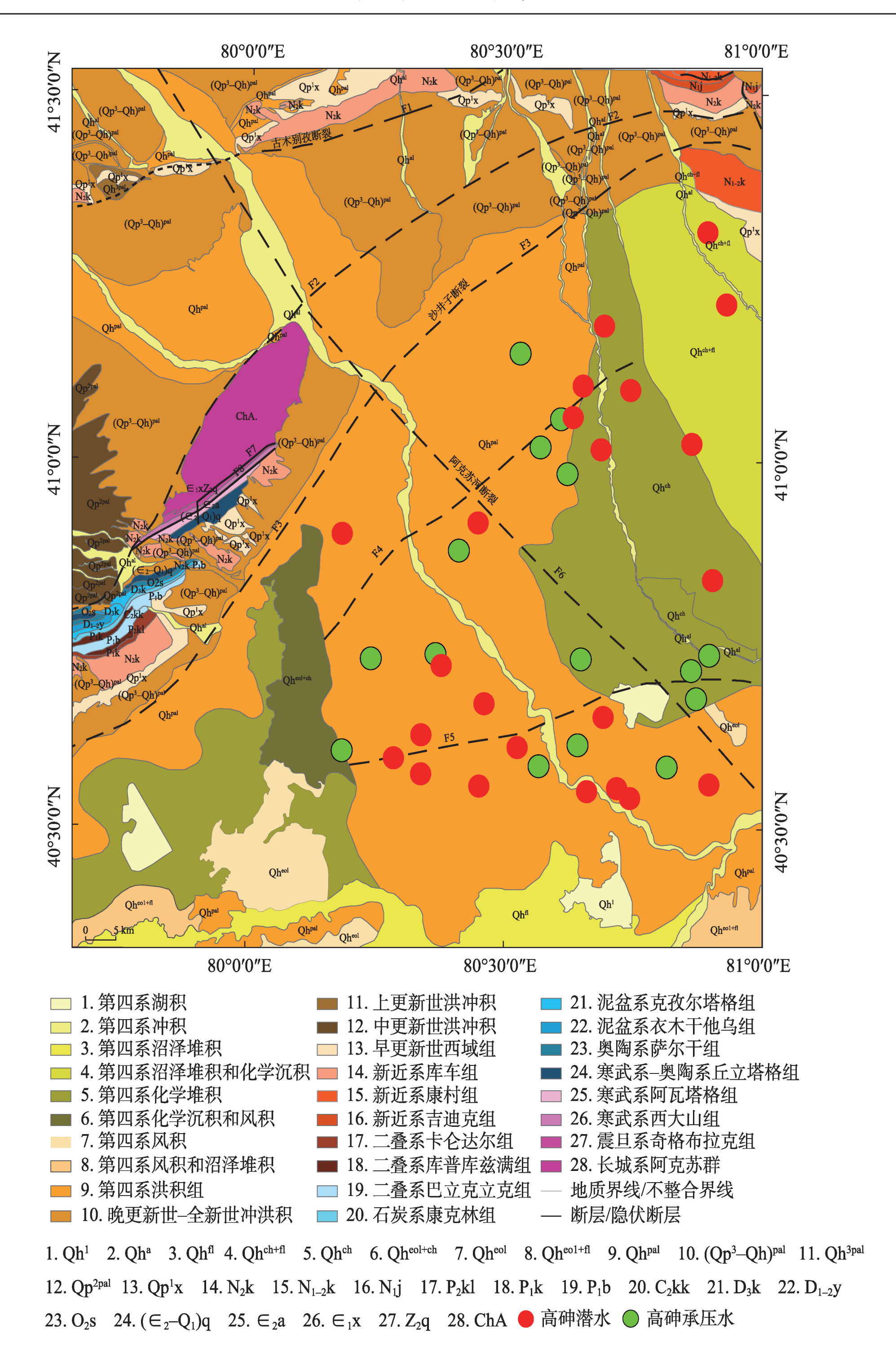


图8 阿克苏河流域第四纪地质地貌图

Fig. 8 Quaternary geological and geomorphological map of the study area

新速率与水量水质呈明显分带性，其中补给区潜水埋深大、承压水受隔水层的影响，主要发生溶滤作用，以侧向径流方式排泄；径流区与排泄区潜水，地下水埋深浅，蒸发为主要排泄方式。

4.4 溶解作用

研究中常用饱和指数(SI)=[-0.5, 0.5]来表征水溶液与矿物处于平衡状态[37-38]。使用PHREEQC计算潜水含水层158个样品与流域剖面中可能矿物相的饱和指数，其计算结果如图12所示。图12a中，方解石、白云石处于饱和状态，石膏处于平衡状态、岩盐与雌黄处于溶解状态。

流域剖面方解石、白云石一直处于过饱和状

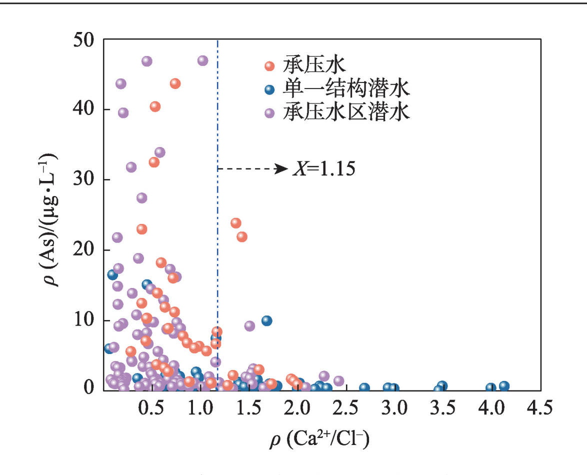
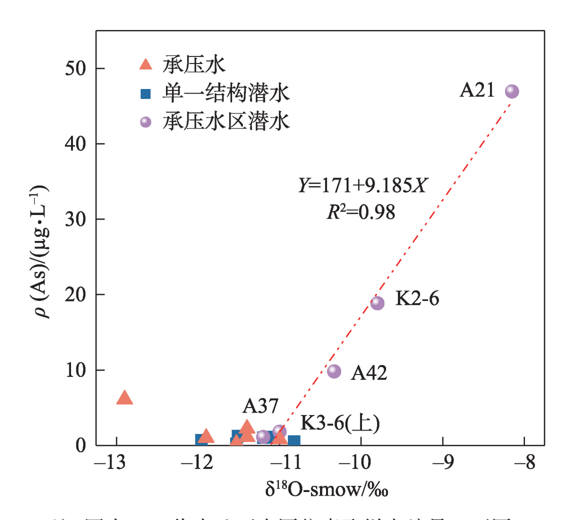


图9　研究区As与$\rho(Ca^{2+}/Cl^-)$的关系

Fig. 9　The relationship between As and $\rho(Ca^{2+}/Cl^-)$ in the Aksu River Basin



注：图中A、K代表地下水同位素取样点编号。下同。

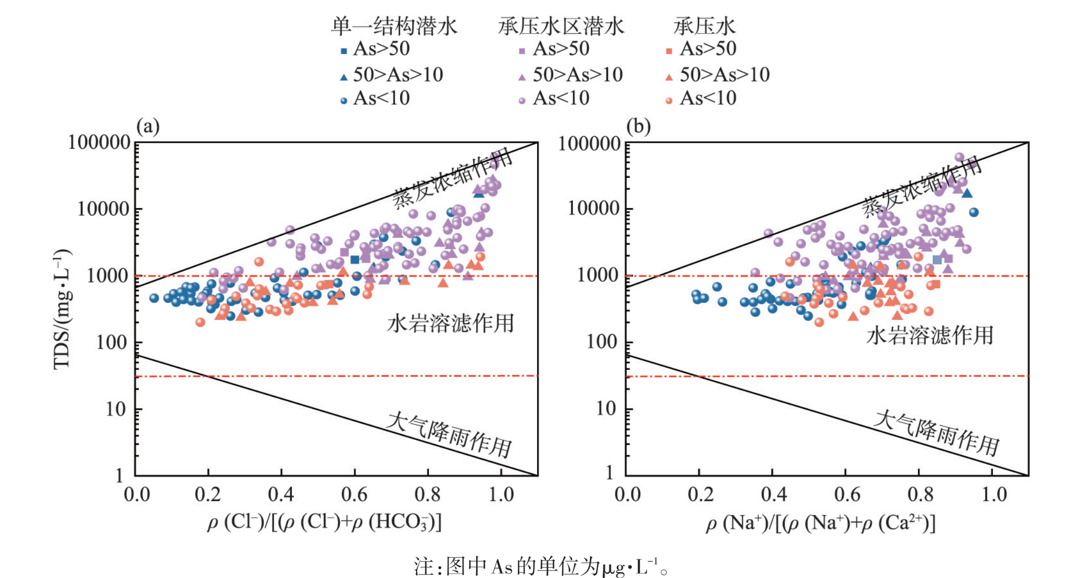
图10　研究区地下水As与$\delta^{18}O$关系

Fig. 10　Relationship between As and $\delta^{18}O$ in groundwater in the study area

态，其变化趋势与HCO_3^-一致，与萤石SI总体呈相反趋势（图12b），这可能与硅酸盐的溶解沉淀有关，硅酸盐的溶解促进方解石与白云石的沉淀，导致Ca^{2+}含量降低，萤石溶解平衡向左移动，F^-浓度增大，SI减小。石膏、盐岩、雌黄的SI从上游到下游逐渐增大，其中石膏在MJC007处达到平衡，盐岩一直处于溶解状态；雌黄SI有2个波峰（JJA095–JJC056与JJC102之后），经勘察发现温宿县克孜勒镇、古勒阿瓦提乡、七团富含雌黄、赤铁矿等矿物，因此SI急剧变化与雌黄的溶解、铁氧化物还原以及强烈蒸发有关。尽管雌黄的饱和指数较小，但矿物的溶解为流域地下水提供了砷的初始来源，在随后的蒸发浓缩过程中逐步向蒸发区迁移（图11）。

4.5　赋存环境

潜水As含量与$\rho(SO_4^{2-}/Cl^-)$呈负相关（$P<0.05$）（图13），与pH、*Eh*呈正相关（$P<0.05$），但相关性不明显；承压水As含量与$\rho(SO_4^{2-}/Cl^-)$呈负相关，相关系数为0.232（$P<0.05$），承压水处于相对封闭环境，脱硫酸作用促进铁氧化物的还原溶解，导致As浓度升高，具体反应机理如式（1）~（4）所示，由于未检测Fe^{2+}与Fe^{3+}，因此，不对其进行讨论；承压水As与pH呈正相关，与*Eh*呈负相关，相关系数分别为0.185、0.206（$P<0.05$），pH对As释放的影响，反映在矿物表面可变电荷总量sp上，在碱性条件下，水溶液pH大于矿物的零点电荷pH时（pH_z），可使其表面带负电，抑制As的吸附作用[13,15]，*Eh*对As富集的影响机理与pH不同，在氧化条件下，主要是黄铁矿与硫化物的溶解释放晶格中的



注：图中As的单位为μg·L⁻¹。

图11　阿克苏河流域地下水Gibbs图

Fig. 11　Gibbs diagram of groundwater in the Aksu River Basin

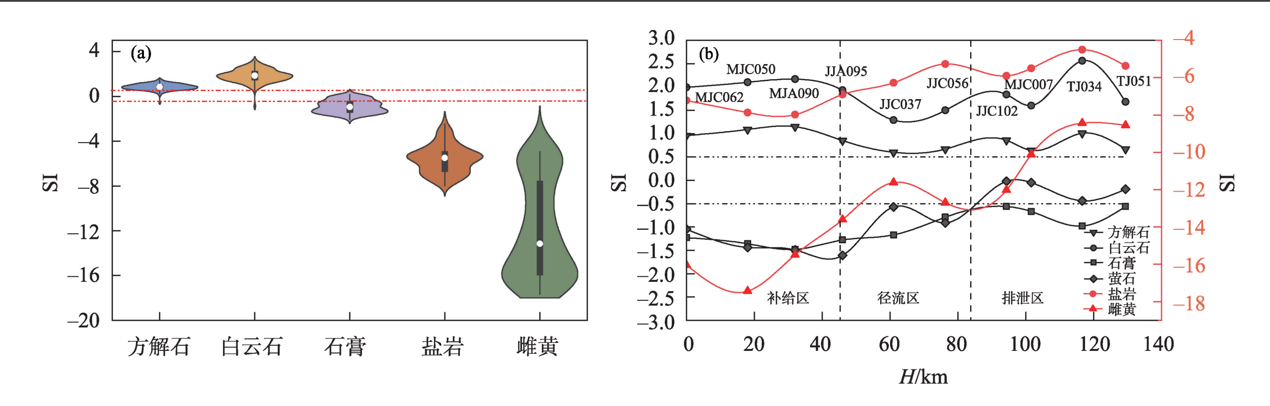


图12 地下水主要矿物相的饱和指数

Fig. 12 Saturation index of main mineral phases in groundwater

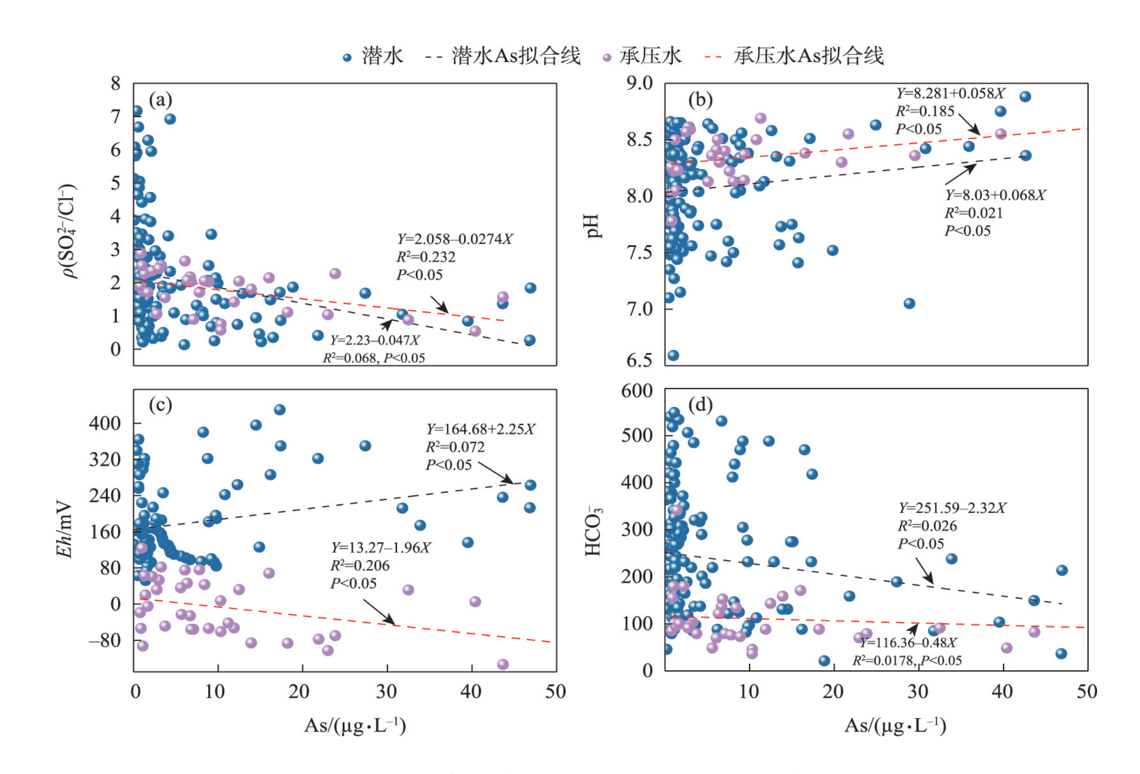


图13 地下水As与$\rho(SO_4^{2-}/Cl^-)$、pH、*Eh*、HCO_3^-关系

Fig. 13 Hydrochemical parameter correlation thermodynamic diagram

砷;还原条件下,以铁氧化物的溶解导致吸附态砷的释放[5,12,39]。在CO_2–H_2O体系中,6.35<pH<10.33时硅酸盐溶解度增大,HCO_3^-是水中碳酸盐的主要组分,受HCO_3^-水化半径、电荷数量影响,HCO_3^-更倾向与Ca^{2+}形成$CaCO_3$沉淀,因此,潜水与承压水As与HCO_3^-相关性弱($P<0.05$)。然而,在许多有关砷的生物地球化学研究中[34,40-41],砷含量与各环境指标的相关性并不强,这主要由于砷的累积与释放受到多种因素共同影响,且这些因素之间可能存在复杂的相互作用,因此,很难与单一因素呈现出高相关性。

$$SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (1)$$

$$Fe(Ⅲ)氧化物 + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (2)$$

$$As(V) + e^- \rightarrow As(Ⅲ) \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \quad (4)$$

4.6 人为活动对赋存环境的影响

利用地表水与地下水中氚的来源,以及流域不同地段各水体相互转化的程度来指示地下水赋存环境(图14)。补给区降雨、山前裂隙水携带大量O_2、CO_2以脱节型地表径流入渗补给地下水,补给比例为56.25%,因此,补给区潜水水样点A06与

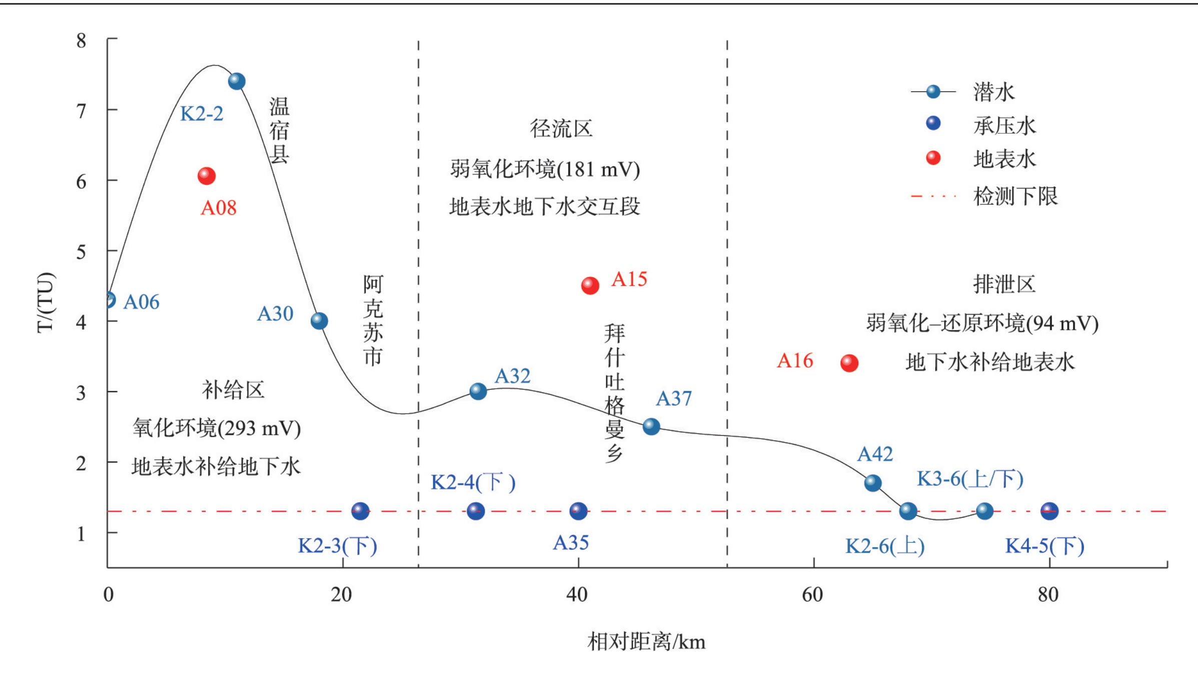


图14 地下水循环过程中地表水与地下水T值变化

Fig. 14 T change curves of surface water and groundwater during groundwater cycle

A30氚值接近现代地表水水样点A08,赋存环境为氧化环境(293 mV);径流区为人口密集区,河渠、机井众多,地表水与地下水发生多次交互,因此,水样点A32、A37的氚值小于补给区,为弱氧化环境(181 mV);排泄区地下水埋深浅,含水层颗粒细,地下水溢出补给地表水,补给比例为68.24%,极少接受地表水补给[24-26],因此,排泄区水样点(K2-6上、K3-6上)不含氚,理论上为还原环境,但本次取样多为机井,成孔与开采时间长,与地表水有微弱联系,因此,水样点A42检出氚,综合来看,排泄区潜水实际为弱氧化-还原环境(94 mV)。承压水未检出氚,考虑探井为新揭露地层的钻孔,环境封闭且无开采活动,因此,承压水赋存在还原环境中。

4.7 典型剖面地下水砷的形成过程

图15展示了阿克苏河流域地下水中砷的形成与富集的概念模型。在山前倾斜平原,古木别孜山融雪以及暴雨洪流携带大量CO_2与O_2以脱节型地表径流的形式入渗补给地下水,HCO_3^-为优势阴离子;补给区水动力条件好,地下水整体属碱性氧化环境,虽然雌黄溶解度较高,但As(Ⅴ)与As(Ⅲ)能够很好地吸附在铁、锰氧化物/氢氧化物上,因此,地下水中各离子浓度相对较低。

径流区含水层颗粒变细、水动力条件变弱,受农业活动影响,地表水与地下水发生多次交互,赋存环境为弱碱性弱氧化,含水层中雌黄逐步溶解,沉积环境中有机物-微生物协同作用下铁锰氧化物的还原溶解;同时山前倾斜平原溶滤的地下水向径流区排泄,在蒸发作用下,各离子浓度升高,地下水化学类型由HS-CM转为SC-NC型为主。

排泄区水动力条件极弱,离子交换作用增强,蒸发为主要的排泄方式,各离子浓度进一步增大,Cl^-、SO_4^{2-}为优势阴离子、Na^+为有优势阳离子,地下水处于碱性弱氧化-还原环境,此环境下,吸附在铁锰氧化物上的As(Ⅴ)与As(Ⅲ)将被释放到地下水,蒸发作用通过降低CO_2溶解度,提高pH值,使得矿物表面带负电荷,进而增加As浓度。

阿克苏市以南,含水层由单一潜水含水层结构转变为潜水-承压水两层结构,承压水埋深大、径流滞缓,以水岩作用为主;受隔水层影响,与潜水水力联系微弱,处于碱性还原环境。在此环境下,矿物表面带有负电荷降低As(Ⅲ)的吸附能力,同时在脱硫酸与铁锰氧化物还原溶解协同作用下导致As(Ⅲ)含量增加。

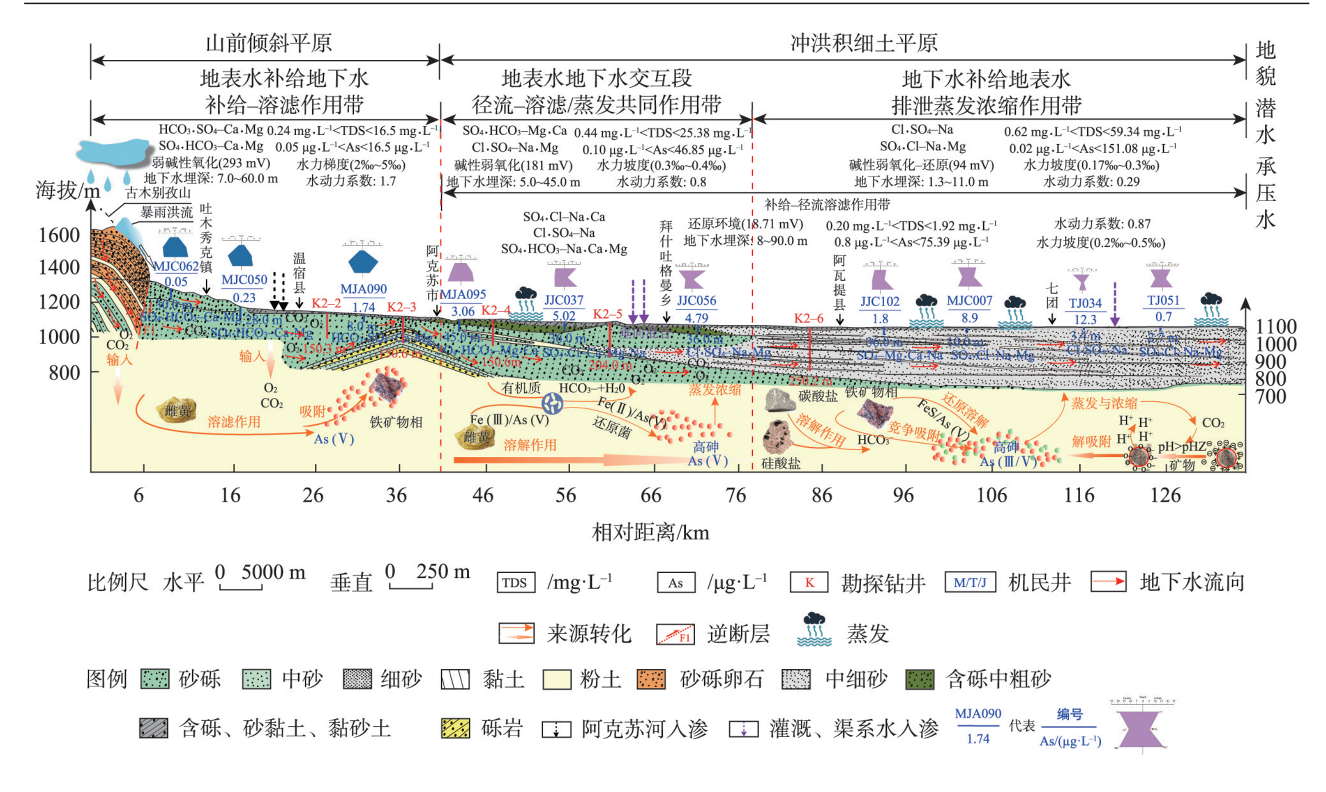


图15 阿克苏河流域典型剖面高砷地下水形成转化概念图

Fig. 15 Conceptual diagram of the formation and transformation of high-arsenic groundwater in a typical cross-section of the Aksu River Basin

5 结 论

通过数理统计与地统计对新疆阿克苏河流域高砷地下水的形成与富集机制、迁移与转化、空间分布以及高砷地下水形成过程中水–岩作用类型进行了系统研究,得到如下主要结论:

(1) 研究区单一结构潜水、承压水区潜水和承压水中 As 含量分别为 0.05~160 μg·L⁻¹、0.10~151.08 μg·L⁻¹ 和 0.8~75.39 μg·L⁻¹;均值分别为 5.62 μg·L⁻¹、8.99 μg·L⁻¹和12.37 μg·L⁻¹;超标率分别为 1.5%、10.3%和7.7%;高砷地下水(As≥10.0 μg·L⁻¹)水化学类型主要为 Cl·SO₄/SO₄·Cl–Na、Cl–Na 以及 SO₄·Cl–Na·Ca;潜水中砷主要形态为 As(Ⅴ),而 As(Ⅲ)主要存在于承压水中。

(2) 垂向上高砷地下水主要赋存在10~42 m含水层中,水平上高砷地下水并不完全以浓度梯度的形式从山前向细土平原逐渐增大,其中高砷潜水主要分布在温宿县的克孜勒镇、古勒阿瓦提乡以及阿瓦提县、七团、八团;高砷承压水主要分布在七团、八团附近。

(3) 单一结构潜水与承压水主要发生水岩相互作用,承压水区潜水受蒸发浓缩控制;潜水 As 含量与赋存环境[*Eh*、HCO_3^-、pH、$\rho(SO_4^{2-}/Cl^-)$]相关性不高;承压水 As 含量与$\rho(SO_4^{2-}/Cl^-)$、*Eh* 成反比,与 pH 成正比,与HCO_3^-相关性不明显。

(4) 地下水砷的自然来源是雌黄的溶解,气候干旱、平缓的地形、较弱的水动力条件,造山带与化学沉积以及沼泽堆积相结合的水文地质条件为高砷地下水的富集创造了外部条件;pH、*Eh*、脱硫酸作用、地下水循环模式等赋存环境与人为活动影响砷的释放与迁移。

参考文献(References):

[1] Fendorf S, Michael H A, Van G A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia[J]. Science, 2010, 328(5982): 1123–1127.

[2] Guo H, Zhang B, Li Y, et al. Hydrogeologica3 and biogeochemical constrains of arsenic mobilization in shallow aquifers from the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(4): 876–883.

[3] Wang Y, Li P, Dai X, et al. Abundance and diversity of methanogens: Potential role in high arsenic groundwater in Hetao Plain of

Inner Mongolia, China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 515: 153−161.

[4] Xie X, Wang Y, Ellis A, et al. Delineation of groundwater flow paths using hydrochemical and strontium isotope composition: A case study in high arsenic aquifer systems of the Datong Basin, northern China[J]. Journal of Hydrology, 2013, 476(1):87−96.

[5] Pi K, Wang Y, Xie X, et al. Geochemical effects of dissolved organic matter biodegradation on arsenic transport in groundwater systems[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 149: 8−21.

[6] Basu A, Saha D, Saha R, et al. A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40: 447−485.

[7] Hong Y, Song K, Chung J. Health effects of chronic arsenic exposure[J]. Journal of Preventive Medicine and Public Health, 2014, 47(5): 245−252.

[8] Berg M, Tran H C, Nguyen T C, et al. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(13): 2621−2626.

[9] Guo H, Zhang B, Yang S, et al. Role of colloidal particles for hydrogeochemistry in As-affected aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Geochemical Journal, 2009, 43(4): 227−234.

[10] Wallis I, Prommer H, Berg M, et al. The river-groundwater interface as a hotspot for arsenic release[J]. Nature Geoscience, 2020, 13(4): 288−295.

[11] 左玉涛, 孔文亮, 代义彬, 等. 某工业场地土壤砷的空间分布及As(Ⅲ)迁移规律研究[J]. 土壤通报, 2024, 55(2): 502−512. [Zuo Yutao, Kong Wenliang, Dai Yibin, et al. Investigation of spatial distribution and migration pattern of arsenic in soils of industrial sites[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2024, 55(2): 502−512.]

[12] 安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(2): 234−246. [An Lihang, Liu Minchao, Zhang Jianqiang, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review[J]. Soil, 2020, 52 (2): 234−246.]

[13] 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 1−12. [Guo Huaming, Ni Ping, Jia Yongfeng, et al. Types, chemical characteristics and genesis of geogenic high-arsenic groundwaterin the world[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 1−12.]

[14] Goldberg S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66(2): 413−421.

[15] Anderson M A, Malotky D T. The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1979, 72(3): 413−427.

[16] Huang S, Wang Y, Liu C, et al. Hydrochemical and fluorescent spectroscopic evidences of arsenic mobilization in groundwater[J]. Earth Science, 2013, 38(5): 1091−1098.

[17] Hug S J, Leupin O X, Berg M. Bangladesh and vietnam: Different groundwater compositions require different approaches to arsenic mitigation[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(17): 6318−6323.

[18] 贾永锋, 郭华明. 高砷地下水研究的热点及发展趋势[J]. 地球科学进展, 2013, 28(1): 51−61. [Jia Yongfeng, Guo Huaming. Hot topics and trends in the study of high arsenic groundwater[J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(1): 51−61.]

[19] 陈劲松, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆阿克苏地区平原区高砷地下水分布特征及富集因素分析[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 254−262. [Chen Jinsong, Zhou Jinlong, Zeng Yanyan, et al. Spatial distribution and enrichment factors of high-arsenic-groundwater in the plain area of Aksu Prefecture, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 254−262.]

[20] Shao F, Wang W, He J. Groundwater-surface water exchange and spatial distribution of arsenic in arid and semi-arid regions: The case of Aksu River in Xinjiang, Northwestern China[J]. Water, 2023, 15(13): 2391.

[21] 刘君, 庹见伟, 戴思芸, 等. 阿克苏地区2018—2020年农村饮用水中砷元素含量及价态的监测分析[J]. 中国地方病防治, 2021, 36(4): 367−368. [Liu Jun, Tuo Jianwei, Dai Siyun, et al. Monitoring and analysis of arsenic content and valence state in rural drinking water in Aksu region from 2018 to 2020[J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2021, 36(4): 367−368.]

[22] 彭天昊, 李升, 高远, 等. 阿克苏河流域高砷地下水分布特征及成因分析[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(9): 3662−3671. [Peng Tianhao, Li Sheng, Gao Yuan, et al. Distribution characteristics and genesis analysis of groundwater with high arsenic content in Aksu River Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(9): 3662−3671.]

[23] 潘欢迎, 邹常健, 毕俊擘, 等. 新疆阿克苏典型山前洪积扇内高氟地下水的化学特征及氟富集机制[J]. 地质科技通报, 2021, 40(3): 194−203. [Pan Huanying, Zou Changjian, Bi Junbo, et al. Hydrochemical characteristics and fluoride enrichment mechanisms of high fluoride groundwater in a typicalpiedmont proluvial fan in Aksu area, Xinjiang, China[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2021, 40(3): 194−203.]

[24] 李强, 刘天超, 李通, 等. 新疆阿克苏河流域水文地质环境地质调查报告[R]. 乌鲁木齐: 新疆方圆地质矿产勘查院(有限公司), 2019. [Li Qiang, Liu Tianchao, Li Tong, et al. Hydrogeological and Environmental Geological Survey Report of Aksu River Basin in Xinjiang[R]. Urumqi: Xinjiang Fangyuan Geological and Mineral Exploration Institute (Co., Ltd.), 2019.]

[25] 余斌. 基于同位素技术的阿克苏河流域地下水循环研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2021. [Yu Bin. The Research on Groundwater Circulation in Aksu River Basin Based on Isotope technology[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2021.]

[26] 余斌, 李升, 王友年. 阿克苏河流域地表水与地下水转化关系研究[J]. 人民长江, 2021, 52(8): 56−62, 70. [Yu Bin, Li Sheng,

Wang Younian. Transformation of surface water and groundwater in Aksu River Basin[J]. Yellow River, 2021, 52(8): 56−62, 70.]

[27] Li J, Zhou Y, Zhou J, et al. Hydrogeochemical evidence for fluoride sources and enrichment in desert groundwater: A case study of Cherchen River Basin, northwestern China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2023, 259: 104270.

[28] Carbonell-Barrachina A, Jugsujinda A, Burlo F, et al. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH[J]. Water Research, 2000, 34(1): 216−224.

[29] 鲁力, 李升, 高远, 等. 渭-库绿洲土壤盐分空间分布及变异特征[J]. 干旱区资源与环境, 2022, 36(3): 136−142. [Lu Li, Li Sheng, Gao Yuan, et al. Spatial distribution and variation characteristics of soil salinity in the oasis of Weigan and Kuga Rivers[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2022, 36(3): 136−142.]

[30] Lu L, Li S, Wu R, et al. Study on the scale effect of spatial variation in soil salinity based on geostatistics: A case study of Yingdaya River irrigation area[J]. Land, 2022, 11(10): 1697.

[31] 雷米, 周金龙, 周殷竹, 等. 天山北麓中段绿洲带高砷地下水中砷的迁移转化规律[J]. 地球科学, 2024, 49(1): 253−270. [Lei Mi, Zhou Jinlong, Zhou Yinzhu, et al. Migration and transformation mechanism of high arsenic groundwater in oasis belt in the middle part of northern piedmont of Tianshan Mountain[J]. Earth Science, 2024, 49(1): 253−270.]

[32] Yan Y, Zhang J, Wu N, et al. Co-occurrence of elevated arsenic and fluoride concentrations in Wuliangsu Lake: Implications for the genesis of poor-quality groundwater in the (paleo-)Huanghe (Yellow River) catchment, China[J]. Water Research, 2024, 258: 121767.

[33] Li Z, Cao W, Ren Y, et al. Enrichment mechanisms for the co-occurrence of arsenic-fluoride-iodine in the groundwater in different sedimentary environments of the Hetao Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 839: 156184.

[34] Mailloux B J, Person M, Kelley S, et al. Tectonic controls on the hydrogeology of the Rio Grande Rift, New Mexico[J]. Water Resources Research, 1999, 35(9): 2641−2659.

[35] 刘亚雷, 高永进, 张君峰, 等. 塔里木盆地温宿凸起构造特征新认识[J]. 岩石学报, 2022, 38(9): 2665− 2680. [Liu Yalei, Gao Yongjin, Zhang Junfeng, et al. New understanding of tectonic characteristic of the Wensu salient in Tarim Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(9): 2665−2680.]

[36] 代美芹. 新疆天山南麓阿克苏地区1/50万水文地质普查报告[R]. 乌鲁木齐: 新疆地质局水文地质大队, 1965. [Dai Meiqin. Hydrogeological Survey Report of 1/500000 in Aksu Prefecture, Southern Foothills of Tianshan Mountains, Xinjiang[R]. Urumqi: Hydrogeological Brigade of Xinjiang Geological Bureau, 1965.]

[37] Xu P, Bian J, Li Y, et al. Characteristics of fluoride migration and enrichment in groundwater under the influence of natural background and anthropogenic activities[J]. Environmental Pollution, 2022, 314: 120208.

[38] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1986: 15−35. [Shen Zhaoli. Hydrogeochemical Fundamentals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1986: 15−35.]

[39] Pili E, Tisserand D, Bureau S. Origin, mobility, and temporal evolution of arsenic from a low-contamination catchment in Alpine crystalline rocks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 887−895.

[40] 孙英, 周金龙, 杨方源, 等. 塔里木盆地南缘绿洲带地下水砷氟碘分布及共富集成因[J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 99−114. [Sun Ying, Zhou Jinlong, Yang Fangyuan, et al. Distribution and co-enrichment genesis of arsenic, fluorine and iodine in groundwater of the oasis belt in the southern margin of Tarim Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 99−114.]

[41] Kumar M, Das A, Das N, et al. Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, Northeastern India[J]. Chemosphere, 2016, 150: 227−238.

Hydrochemical characteristics and enrichment mechanisms of high-arsenic groundwater in the Aksu River Basin, Xinjiang

LU Li[1,2,3], GE Yanyan[3], LI Sheng[3], ZHANG Yun[3,4]

(1. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130000, Jilin, China; 2. Institute of Water Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130000, Jilin, China; 3. College of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; 4. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China)

Abstract: In the Aksu River Basin, 20% of the domestic and irrigation water comes from groundwater, making it crucial to understand the distribution and formation of high-arsenic (As) groundwater in the area. Based on the hydrochemical and isotope results, graphical methods were used to analyze the hydrochemical characteristics of the groundwater and the spatial distribution and forms of arsenic, revealing the As occurrence environment combined with geological, geomorphological, and hydrogeochemical processes. The results revealed that the single-structure phreatic water is alkaline oxidizing brackish water, the phreatic water in the confined water area is alkaline weakly oxidizing saline water, and the confined water is alkaline reducing fresh water. The As content ranged from 0.05 to 160 $\mu g \cdot L^{-1}$, with a rate exceeding the standard of 19.5%. The hydrochemical types of high-As groundwater are mainly $Cl \cdot SO_4$–Na, $SO_4 \cdot Cl$–Na·Ca, and Cl–Na, distributed in confined and phreatic water in the area downstream of the Aksu and Tailan Rivers at a depth of 10–42 m. From the mountainfront to the fine soil plain, the occurrence environment changes from weakly oxidizing to reducing. The As content and saturation index of the groundwater generally exhibited an increasing trend. The single-structure phreatic water and confined water were mainly controlled by the water-rock interaction. In contrast, the phreatic water in the confined water areas was mainly controlled by the evaporation concentration. The distribution of groundwater As is mainly related to structural factors, with realgar dissolution being the primary natural source. The arid climate and the geological, geomorphological, and hydrogeological conditions create external conditions for the enrichment of high-As groundwater. Factors like pH, desulfurization process, *Eh*, and groundwater circulation patterns affect As release. This study helps us understand the formation and evolution of high-As groundwater in the Aksu River Basin, which is crucial for ensuring water supply safety.

Keywords: Aksu Rive Basin; high-arsenic groundwater; arid region; genesis analysis; occurrence environment